

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-233486

(43)Date of publication of application : 27.08.1999

(51)Int.CI. H01L 21/306

(21)Application number : 10-256001 (71)Applicant : MOTOROLA INC

(22)Date of filing : 26.08.1998 (72)Inventor : PAUL WILLIAM DREYER  
MICHAEL J DAVISON  
RALF A DIASTEN

(30)Priority

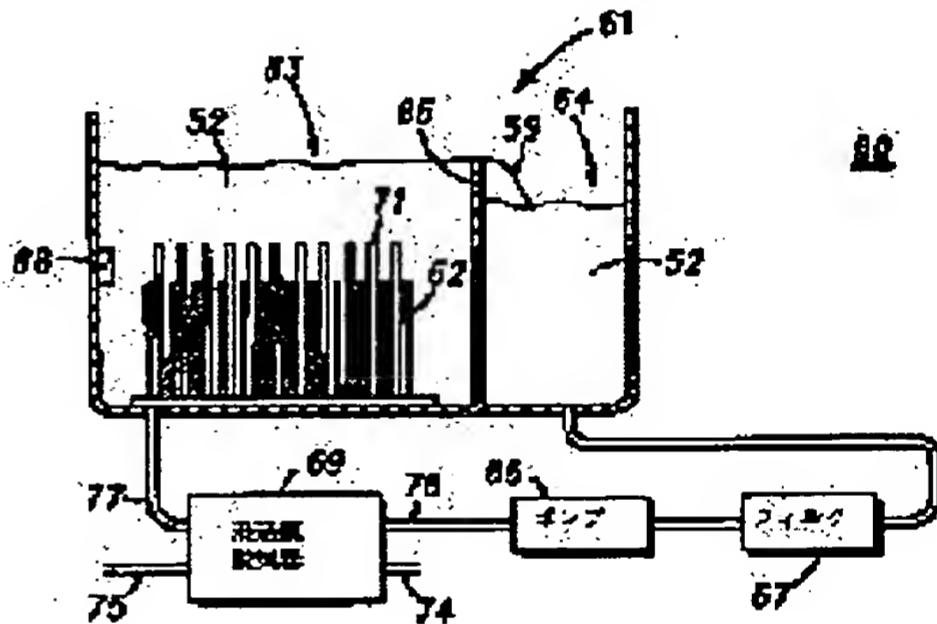
Priority number : 97 917982 Priority date : 27.08.1997 Priority country : US

## (54) METHOD AND DEVICE FOR ETCHING DIELECTRIC LAYER ON SEMICONDUCTOR SUBSTRATE

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an etching method which has high selectivity and high controllability of a dielectric material on a semiconductor wafer and which can simply and easily be incorporated in an existing etching process and to provide a device.

**SOLUTION:** A wet etching container 61 stores wet etching solvent for etching a dielectric on a semiconductor substrate. The wet etching container 61 has a tab 63 separated from a tank 64 by a wall 65. The tab 63 is filled with wet etching solvent to the height of the wall 65. The tank 64 is filled with wet etching solvent to height lower than that of the wall 65. A pump 66 is connected to the tank 64 and wet etching solvent is pumped into the tab 63 through a permeable film deaerator 69. A cause that wet etching solvent goes over the wall and flows out from the tank occurs by adding wet etching solvent to the tab. The permeable film deaerator 69 reduces the concentration of reaction factors in wet etching solvent.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.08.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-233486

(43) 公開日 平成11年(1999)8月27日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

H 01 L 21/306

識別記号

F I

H 01 L 21/306

D

J

審査請求 未請求 請求項の数4 FD (全8頁)

(21) 出願番号 特願平10-256001

(22) 出願日 平成10年(1998)8月26日

(31) 優先権主張番号 917982

(32) 優先日 1997年8月27日

(33) 優先権主張国 米国 (U.S.)

(71) 出願人 390009597

モトローラ・インコーポレイテッド  
MOTOROLA INCORPORATED

アメリカ合衆国イリノイ州シャンバーグ、

イースト・アルゴンクイン・ロード1303

(72) 発明者 ポール・ウィリアム・ドライバー  
アメリカ合衆国アリゾナ州ギルバート、イ  
ースト・メリル・アベニュー2894

(72) 発明者 マイケル・ジェイ・ダビジョン  
アメリカ合衆国アリゾナ州メサ、サウス90  
ス・ストリート752

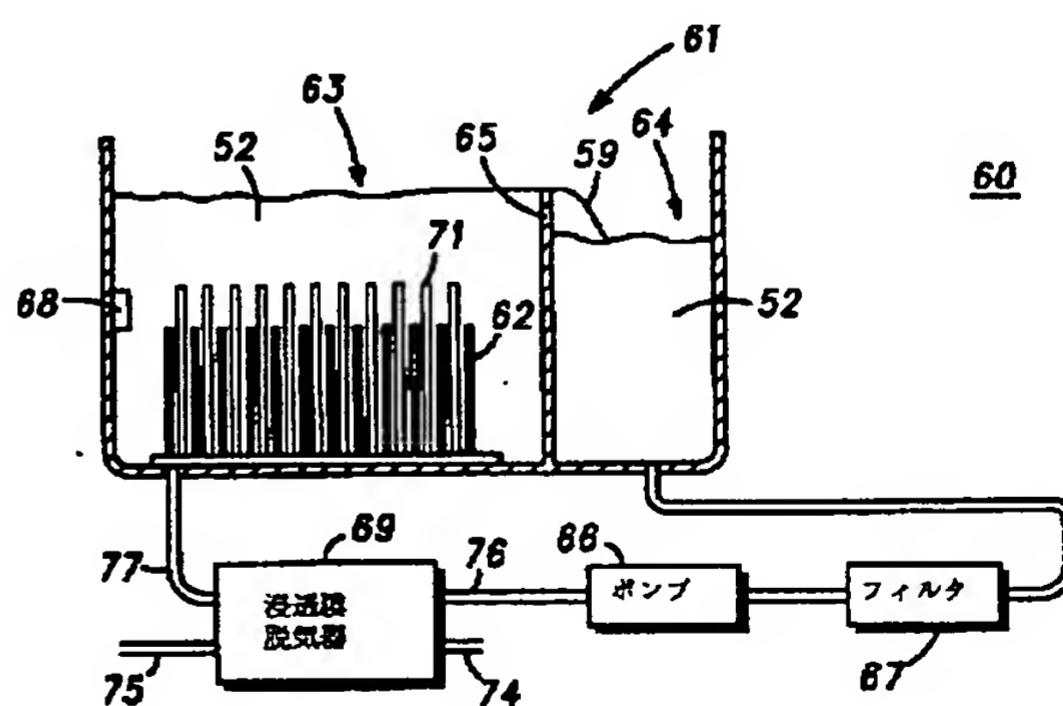
(74) 代理人 弁理士 大貫 進介 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体基板上の誘電体層をエッチングする方法および装置

(57) 【課題】 半導体ウェハ上の誘電体材料の高選択性および高制御性であるエッチング方法であり、既存のエッチング工程内に単純に、簡単に組み込めるエッティング方法および装置を提供する。

【解決手段】 ウェットエッティング容器が、半導体基板上の誘電体をエッティングするためのウェットエッティング剤を貯蔵する。ウェットエッティング容器は、壁によってタンクから分離されるタブを有する。タブは、壁の高さまでウェットエッティング剤で満たされる。タンクは、その壁の高さよりも低い高さまでウェットエッティング剤で満たされる。ポンプがタンクに結合し、タブへ浸透膜脱気器を介してウェットエッティング剤をポンピングする。タブへウェットエッティング剤を加えることにより、ウェットエッティング剤が壁を越えてタンク流れ出る原因となる。浸透膜脱気器は、ウェットエッティング剤内に反応因子の濃度を減少させる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体基板上の誘電体をエッティングする装置(60)であって：エッティング剤(52)を溜めるウェットエッティング容器(61)；前記ウェットエッティング容器(61)に前記エッティング剤(52)を供給するためのポンプ(66)；および前記ポンプ(66)に結合する浸透膜脱気器(69)であって、それにより、前記ウェットエッティング容器(61)へ前記エッティング剤(52)が供給される前に、前記エッティング剤(52)内の中ガスを第二ガスで置換する、ところの浸透膜脱気器(69)；から構成されることを特徴とする装置。

【請求項2】 半導体ウェハ(71)上の誘電体をエッティングする方法であって：洗浄されたエッティング剤を作るために、浸透膜脱気器(69)を介してエッティング剤(52)を洗浄する段階；および前記洗浄されたエッティング剤内に前記半導体ウェハ(71)の一部分を沈める段階であって、それにより、前記半導体ウェハ(71)上の誘電体層をエッティングする段階；から構成されることを特徴とする方法。

【請求項3】 前記誘電体を除去する際に、表面の非平坦性を減少させるように前記半導体ウェハ(71)上の誘電体をエッティングするための方法であって：浸透膜脱気器(69)を用いてエッティング剤(52)から酸素およびオゾンを除去する段階であって、前記エッティング剤(52)が脱酸素される、ところの段階；および前記誘電体をエッティングするために脱酸素された前記エッティング剤(52)内に、前記半導体ウェハ(71)を沈める段階；から構成されることを特徴とする方法。

【請求項4】 半導体ウェハ(71)上の誘電体をエッティングする方法であって：溶存ガスを有するエッティング剤(52)を供給する段階；第一側および第二側を有する膜(51)を準備する段階；前記膜(51)の第一側に前記エッティング剤(52)を晒す段階であって、前記エッティング剤(52)は前記膜(51)を通過しない、ところの段階。前記膜(51)の前記第二側にガスを晒す段階；前記溶存ガスの前記エッティング剤(52)を浸透を介し洗浄する段階であって、それにより洗浄されたエッティング剤を造る、ところの段階；および前記洗浄されたエッティング剤内に前記半導体ウェハ(71)を沈める段階であって、それにより、前記誘電体層をエッティングする、ところの段階；から構成されることを特徴とする方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は一般に半導体材料のエッティングに関し、特に半導体ウェハ上の誘電体材料のウェットエッティングに関する。

## 【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】 ウェ

ットエッティングは、半導体ウェハから材料を除去するのに半導体ウェハプロセスに広く使用されていた。半導体産業に亘って理録使用されているウェットエッティングの例としては、バッファード酸化膜エッチ(BOE)がある。BOEは、リンドープドケイ酸塩ガラス(PSG)のような誘電材料をエッティングするのに使用されていた。PSGは、半導体デバイスまたは微細機構センサ構造(micromachining sensor structures)を形成する際に、半導体ウェハの領域を保護するための犠牲層として、通常使用されていた。PSGは、また、半導体ウェハ上の導電領域を互いに電気的に絶縁するためにも使用される。

【0003】 ウェットエッティング工程は、典型的には、界面活性剤中に半導体ウェハを晒すことにより開始される。次に、半導体ウェハは誘電体材料をエッティングするためにエッティング剤が再循環する容器内に沈める。エッティング後、半導体ウェハは脱イオン水内で灌がれ、次に気体状イソプロピルアルコール(isopropyl alcohol vapor)内で乾燥せられる。いくつかの構造(例えば、微細機構センサ構造など)においては、半導体ウェハは、脱イオン水内で灌がれた後、過酸化水素水に沈められる。次に、第2の脱イオン水でのリンス処理がなされ、半導体ウェハは気体状イソプロピルアルコール内で乾燥される。一般に、半導体産業におけるウェットエッティング工程は、長年の間大きな変化はなかった。

【0004】 従って、半導体ウェハ上の誘電体材料の高選択性および高制御性であるエッティング方法を有することは優位である。さらに、既存のエッティング工程内に単純に、簡単に組み込めるエッティング方法であれば、優位である。

## 【0005】

【好適実施例の詳細な説明】 誘電体ウェットエッティング工程を改善する2つの理由は、集積回路を形成する構造体の構造の大きさのコンスタントな縮小化および半導体ウェハ上の微小機構構造の形成に伴うエッティングタイムの長化である。理論的には、ウェットエッティング剤は誘電体材料のみをエッティングする。しかしながら、実際には、従来のウェットエッティング技術はオーバーエッティングを引き起こし、あるいはエッティング制御性を悪化させる(即ち、ウェハロット間のばらつきが増加する)。

【0006】 典型的に、望ましくない溶存ガスが、ウェットエッティング剤の中に存在し、エッティング工程の間に望ましくない影響を与える。これらの望まれないガスは、反応因子(reactive agents)になりやすい。例えば、反応因子が、半導体基板の露出領域または半導体基板を被覆する露出材料と反応し、望ましくない層を露出領域上に形成してしまう。また、反応因子はエッティング速度を変化させてしまう。例えば、エッティング速度の低下により望ましくない影響としてウェハ工程のサイクルタイムを長くしてしまう。

## 【0007】 バッファード酸化膜エッティング剤において

みられる2つの反応因子は酸素とオゾンである。バッファード酸化膜エッティング剤は、半導体ウェハプロセスにおいて頻繁に使用される誘電体ウェットエッティング剤である。バッファード酸化膜エッティング剤はシリコンなたはポリシリコンをエッティングしないが、二酸化シリコン (silicon dioxide) をエッティングするのに非常に効果的である。溶存酸素またはオゾンは、ウェハ上の露出されたすべてのシリコンまたはポリシリコンと反応し、二酸化シリコンを形成する。次に、BOEは、新しく形成された二酸化シリコンをエッティングする。エッティング剤内に溶存する酸素のために二酸化シリコンが形成されるという問題は、そのウェットエッティング剤から酸素（又はオゾン）を除去することによって軽減される。

【0008】半導体ウェハプロセスにおける誘電体エッティング剤内に溶存する反応因子の問題を示している実施例としては、相補型金属酸化物半導体(CMOS)トランジスタの形成に使用される方法がある。高性能CMOSトランジスタは、実質的に100オングストローム以下のゲート酸化膜厚を有する。典型的には、そのゲート酸化膜厚は、CMOSデバイスの幾何学的縮小化に伴い、減少させる。理想的には、そのゲート酸化膜厚は、そのトランジスタの幅と長さに亘り均一であることである。ゲート酸化膜は、その酸化膜が成長する表面に従うので、半導体ウェハの表面の不均一性(aberration)または表面の非平坦さ(roughness)が、トランジスタの動作特性に影響を与える。例えば、表面が非常に非平坦な場合、デバイスが不良になる原因になり、または望ましくない期間的信頼性(long term reliability)の問題の原因になる。

【0009】プロセス前の半導体は、完全な平坦な表面を有していない。さらに、ウェハプロセス工程が進むと、さらに半導体の非平坦性(即ち表面の粗さ)が増す。特に、半導体ウェハ表面に、少なくとも一回または数回の酸化工程を、ゲート酸化を成長させる前に、実行することが通常行なわれる。酸化膜エッティング工程は、シリコン酸化膜層を成長させる段階、および誘電体ウェットエッティングでシリコン酸化膜層を除去する段階を含む。

【0010】半導体表面から誘電体層を除去する際に、その表面は、誘電体ウェットエッティング剤内に存在する酸素および/またはオゾンのために、非平坦(非平面)になる。ウェットエッティング工程の間、半導体表面の部分が露出され、一方で、他の残りの部分が誘電体層によって被覆されているため、このようなことが起こる。誘電体ウェットエッティング剤内の酸素および/またはオゾンは、半導体ウェハの露出部分を酸化し、それによって、二酸化シリコンが形成される。不均一なエッティング速度でエッティングされる誘電体層、不均一な厚さを有する誘電体層またはその組み合わせにより、半導体表面のその部分は、他の部分の前に露出されることを理解され

たい。ウェットエッティング剤内の溶存酸素およびオゾンにより形成される二酸化シリコンは、犠牲酸化膜エッティングの間に最初に表面が露出される低い領域を生じさせるウェットエッティング剤によって除去される。全体として、ウェットエッティングのために表面の非平坦さを増す結果になる。その非平坦さは多くの酸化工程を増加させるという悪化を伴う。前述したとおり、半導体ウェハの非平坦な表面上に成長するゲート酸化膜のような酸化膜は、半導体表面の外形に順応する。このように、トランジスタは、予期されるようなゲート酸化膜の不均一平面も有することなく、またモデル化されたデバイスから予想されるデバイスの動作特性も有しない。

【0011】半導体ウェハから得られる経験的データが、この問題の重要性を示している。表面の非平坦性を特徴化したエッティングされていないウェハは、0.88nmの高さのピーク測定値(Zmax)および0.078nmの半導体ウェハ上の高さの変化の標準偏差を有する。半導体ウェハ上の高さの変化の標準偏差は、また高さの変化の二乗平均(RMS)とも呼ばれる。半導体ウェハが、85秒間バッファード酸化膜エッティング剤でエッティングされると、1.58nmのZmaxおよび0.18nmの高さの変化のRMSを有することになる。半導体ウェハが、300秒間そのバッファード酸化膜エッティング剤でエッティングされると、2.81nmのZmaxを有し、0.29nmの高さの変化のRMSを有することになる。半導体ウェハが、900秒間そのバッファード酸化膜エッティング剤でエッティングされると、3.24nmのZmaxを有し、0.41nmの高さの変化のRMSを有することになる。このように、エッティング時間の増加により、表面の非平坦性が増す。

【0012】一般に、バッファード酸化膜エッティング剤のような、ウェットエッティング剤内の反応因子、即ち、酸素および/またはオゾンは、表面の非平坦化が起きるのを防ぐために濃度を減少、削減しなければならない。さらに、ウェットエッティング工程は、反応因子がそのプロセスに再進入することを防止する段階を組み込まなければならない。そのプロセスは、実施例によって、もっとも良く開示されている。そのプロセスは、その実施例に限定されず、異なる反応因子で、異なる誘電体ウェットエッティング剤に適用してもよい。

【0013】当業界において良く知られているバッファード酸化膜エッティング(BOE)は、頻繁に、例えば半導体基板のような基板から、犠牲酸化層のような誘電体材料をエッティングするために使用される。半導体業界において、典型的に使用される犠牲酸化層はリンドープドケイ酸ガラス、テトラメチル亜リン酸塩(tetramethylphosphite)ドープドガラスなどである。典型的には、その基板は、例えば、1分程の時間の間、界面活性剤に浸す。実施例として、その界面活性剤は、ポリオキシアルキルアルキルフェニル(polyoxyalkylenealkylphenyl)でもよく、Waco Chemical製のNCW 601A(商標)の水溶性

個体でもよい。

【0014】その基板の少なくとも一部分は、例えば、フッ化アンモニウム6に対して、フッ化水素1の割合である6対1(6:1)バッファード酸化膜エッチング剤のようなエッチング剤の再循環容器に浸される。

【0015】エッチング剤の再循環は、エッチング剤が容器からあふれることにより成される。その容器からあふれるエッチング剤の部分は、再循環経路にを集められ、フィルタを通してポンピングされ、インジェクタを介して容器内に再導入される。そのエッチング剤の成分および温度、エッチング工程の長さは、その工程に依って幅広く変化させることが可能である（例えば、半導体デバイス対微細機構のように）。これらのパラメータは、各エッチング工程を最適にするように適応させ得る。そのエッチング剤内に溶存する酸素と反応する基板上のすべての構造（または、その基板自身）は、シリコン酸化膜を形成し、そのエッチング剤によってエッチングされる。

【0016】エッチング後、その半導体ウェハは脱イオン水の循環容器内で灌がれる。その灌ぎの間の抵抗値が監視される。最初は、エッチング剤は導電性なので、低抵抗値が記録される。エッチング剤の濃度が脱イオン水内に溶解するにつれて、導電性は減少する。典型的には、その灌ぎの工程は、ある抵抗値を超過すると、停止する。代りに、その灌ぎは、所定時間後に停止してもよい。方法においても、目的の1つは、エッチング剤を灌ぎ、半導体ウェハからのパーティクルを灌ぐことである。

【0017】ウェットエッチング剤内の溶存酸素の問題は、エッチング剤が大量につくられる工場で始まる。エッチング剤のための化学工場は、そのエッチング剤内の酸素またはオゾンを減少させるためのすべての段階を行わない。このように、ウェットエッチング内に溶存する酸素およびオゾンの量は、エッチング剤の製造者および出荷(shipment)によっても変化する。典型的に、エッチング剤は、大量な形態で半導体製造業者に、例えば、列車によって出荷される。次に、そのエッチング剤は、要求される容器に加えられ、再び満たされるために、エッチング容器で測深される(plumbed)。

【0018】図1は、半導体産業に亘って頻繁に使用されているウェットエッチング容器10を図示したものである。一般に、ウェットエッチング装置は、ウェットエッチング容器10、ポンプ11およびフィルタ12から構成される。ウェットエッチング剤の温度を制御するための加熱器／冷却器は、示されていない。ウェットエッチング容器10は、石英またはポリテトラフルオロエチレン(polytetrafluoroethylene)のようなエッチング剤に対して不浸透性の材料から成る。ウェットエッチング容器10はパーティクルの除去するために設計される。特に、ウェットエッチング容器10は、ウェットエ

10

20

30

40

50

ッキング工程の間に発生するパーティクルの大部分がウェットエッチング剤の表面付近でみられるという事実を利用して設計されている。

【0019】ウェットエッチング容器10は、タブ14およびタンク(reservoir)15とウェットエッチング容器10とを分離する壁13を有する。タンク15は、ポンプ11へ結合するドレイン16を含む。ポンプ11は、エッチング剤18をフィルタ12を介してタンク15からポンピングし、導入部分17でタブ14に戻される。フィルタ12は、ポンプ11とタブ14との間を結合し、それによって、タンク15から回収されたエッチング剤からすべてのパーティクルをフィルタにより除去する。タンク15からタブ14を分離する壁13は、ウェットエッチング容器10の外壁の高さよりも低い。タブ14は、壁13の高さまで、エッチング剤18で満たされる。タンク15は、壁13の高さよりも低い高さまでエッチング剤18で満たされる。ウェットエッチング容器10は、エッチング剤18がタブ14内に跳ね返ることなしに、タンク15内に流れ落ちるように、設計される。エッチング剤18が流れ落ちることは、参照番号19によって特定される線によって示される。エッチング剤18がタンク15からタブ14へポンピングされることにより、エッチング剤18は、壁13を超えて流れ落ち、タンク15へ戻る。タブ14へポンプ11によって供給されるろ過されたエッチング剤の量は、タブ14からタンク15へエッチング剤18の表面上に浮遊するパーティクルを運搬するために十分でなければならない。代表的に、エッチング剤18はタブ14の底に供給され、パーティクルを運搬するエッチング剤を除去する。半導体ウェハ(図示せず)は、ポリテトラフルオロエチレンウェハポート(図示せず)内に位置づけられ、エッチング剤18内に浸される。

【0020】前述したとおり、酸素および／またはオゾンが、化学材料供給者から運搬される際に、バッファード酸化膜エッチング剤のようなウェットエッチング剤内に溶存する。酸素はまた、周囲環境にエッチング剤を晒すことによっても、エッチング剤内に拡散し得る。このことは、多くのウェットエッチング容器がふたを有しないという事実にある程度起因する。

【0021】図2は、本発明の一つの特徴に従って、ウェットエッチング容器20に取り付けられるふた21の図である。窒素のような非反応性(不活性)ガスが、エッチング剤内に酸素が拡散することを防止するために、エッチング剤の表面に亘ってスプレイされる。窒素のような不活性ガスがエッチング剤に溶解した場合、誘電体のエッチングの工程に影響を与えないことに注意された。図3は、本発明の他の特徴に従った、ウェットエッチング剤の表面に亘って、非反応性または不活性ガスをスプレイするための手段の実施例を図示したウェットエッチング容器30の平面図である。本実施例において、

そのスプレイ手段は開口32を有する管31である。管31は、ウェットエッティング容器30の周りに位置づけられる。開口32は、エッティング剤の表面全体に亘って不活性ガスをスプレイし、それによって、周囲環境との接触を最小限にする。不活性ガスの例としては、窒素、二酸化炭素、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトンおよびキセノンである。これらの不活性ガスは、エッティング剤に溶解したとしても、半導体ウェハまたは半導体ウェハ上の他の材料と反応しない。

【0022】図4は、本発明にしたがった、エッティング剤の脱気(degasifying)のためのシステム40を概略的に図示したものである。一般に、誘電体のエッティングのためのバッファード酸化膜エッティング剤のようなウェットエッティング剤が、工場、または半導体設備にバルクの形態(bulk form)で、貯蔵される。半導体設備でバルクの状態で貯蔵されている現場または化学設備で、溶存するガスまたは酸化ガス(即ち、酸素およびオゾン)を除去するために、エッティング剤を脱気することは、ウェットエッティング容器にウェットエッティング剤を加え、満たすときに、その脱気を省略し、または軽減する。主に、ウェットエッティング容器は、反応因子が除去されたために、ウェットエッティング剤で満たされた後、直ちにエッティングに使用可能である。

【0023】代表的には、エッティング剤は、貯蔵場所に移動される前に、脱気されている。脱気は、ウェットエッティング剤に溶存する反応因子の量を減少させる工程である。一つの方法としては、ウェットエッティング剤は、脱気して、貯蔵場所に移動される。反応因子を含む環境に晒されなければ、貯蔵場所にある間に、反応因子の量が増加することはない。他の方法は、貯蔵場所においてもウェットエッティング剤を引き続き脱気することである。バルク貯蔵単位41が、エッティング剤を保存する。ポンプ42が、浸透膜脱気器(osmotic membrane dasifier)43を介してエッティング剤をポンピングしている。それにより、反応因子を不活性ガスに入れ換えていく。例えば、エッティング剤がバッファード酸化膜エッティング剤であった場合、反応因子は酸素および/またはオゾンであり、不活性ガスは窒素である。他の不活性ガスまたは真空引きが、バッファード酸化膜エッティング剤から酸素を除去、取り除くために使用され得る。浸透膜脱気器43は、不活性ガスを受け取るガス導入部分44と、不活性ガスおよびエッティング剤から除去されたガスを排氣するためのガス導出部分45とを有する。浸透膜脱気器43は、エッティング剤を受け取るためにポンプ42に結合する液体導入部分46と、脱気されたエッティング剤をバルク貯蔵単位41またはウェットエッティング容器に戻す液体導出部分47とを有する。そのシステムは、動作において、浸透膜脱気器43を介してバルク貯蔵単位41からエッティング剤を循環させ、エッティング剤内に溶存ガス濃度を減少させる。

【0024】図5は、浸透膜脱気器がどのように動作するかを示した図である。浸透膜51が、ウェット誘電体エッティング剤のような液体52を、不活性ガス53から分離する。浸透膜51は、ガスは浸透可能であるが、液体52はガス53と一緒に側へ浸透することは不可能である。浸透膜51に垂直な矢印54は、ガスが浸透膜51を介して通過し得ることを示している。代表的に、液体52およびガス53の両者は、浸透膜51の横を亘って流れている。浸透膜51に平行な矢印56は、浸透膜51に沿って流れる液体52およびガス53を示している。液体52は、連続的に、浸透膜51を通じて流れ、それにより、溶存がスを含む液体52を浄化する。ガス53は浸透膜51を通じて流れ、それにより、浸透膜脱気器から溶存ガスおよび混合ガスを除去する。

【0025】浸透膜脱気器は拡散の主要部分に働く。ガスの高濃度の領域が、そのガスの低濃度を有する領域に拡散する。その範囲において、ガスの濃度は、体積について平衡状態に達する。浸透膜脱気器がどのように機能するかの簡単な説明が、液体52としてバッファード酸化膜エッティング液、溶存ガス(即ち反応因子)として酸素および/またはオゾンのような酸化ガス、バッファード酸化膜エッティング液52内で、ガス53のような窒素を使用することにより、提示される。浸透膜51は、バッファード酸化膜エッティング液52内の酸により影響を受けない。例えば、ポリプロピレンオおよびポリテトラフルオロエチレンは、それらがバッファード酸化膜エッティング剤内で使用される場合のように酸と反応しないので、浸透膜にとって良い材料である。二酸化炭素、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトンおよびキセノンのような他のガスは、バッファード酸化膜エッティング剤からの酸素および/またはオゾンを除くのに使用され得る。真空引きもまた、バッファード酸化膜エッティング剤からの酸素を除去するための選択肢の1つである。バッファード酸化膜エッティング剤52は浸透膜51の第1側にある。気状の窒素53は浸透膜51の第2側にある。酸素/オゾンの濃度は、浸透膜51の第2側におけるよりも、第1側においてずっと高い。このように、酸素および/またはオゾンは、その濃度がより低く、かつ窒素ガス53の濃度がより高い第2側へ浸透膜51を介して拡散する。その工程は、バッファード酸化膜エッティング剤52内の酸素および/またはオゾンの濃度を減少させ、バッファード酸化膜エッティング剤52を還元する。同様に、窒素ガス53の濃度は、浸透膜51の第1側におけるよりも第2側において高い。このように、窒素ガス53は、酸素および/またはオゾンの濃度がより高く、かつ窒素ガス53の濃度がより低い浸透膜51の第1側において、バッファード酸化膜エッティング剤内に、浸透膜51を介して拡散する。いくらかの窒素ガス53と同様に、浸透膜51の第2側における酸素/オゾンは、フィルタ43から排出される。窒素ガス53は継続

して浸透膜51の第2側に導入され、窒素ガス53の濃度が浸透膜51の第2側において、確実に常に大きくなるようになる。

【0026】バッファード酸化膜エッチング剤のような、誘電体エッチング剤から酸素を除去することのできる浸透膜脱気器は、Hoechst Celanese Corporationによって、製造されている。浸透膜は、バッファード酸化膜エッチング剤52の一部分であるフッ化アンモニウムおよびフッ化水素によって影響を受けないポリプロピレンから成る。浸透膜脱気器はエクストラフロー浸透膜接触器(*extra-flow membrane contactor*)として販売されている。Hoechst Celanese Corporationによって販売されている浸透膜脱気器は、食品業界において頻繁に使用されている。例えば、ソーダおよびビールの加氣／脱気を使用される。他の用途としては、限外濾過、逆浸透、およびイオン交換のような水の処置である。

【0027】図6は、半導体上の誘電体をエッチングするための装置60の図である。同じ参照番号は、その図において、同じ要素を示すのに使用されていることを理解されたい。装置60は、ウェットエッチング容器61、ウェットエッチング剤52の温度を制御する加熱器／冷却器ユニット(図示せず)、ポンプ66、フィルタ67および浸透膜脱気器69を含む。ウェットエッチング容器61は、ウェットエッチング剤52で満たされ、半導体ウェハ71を運搬するウェハ運搬器62を保持するように設計されている。ウェットエッチング容器61は、エッチング剤52を周囲環境から保護するために、ふたおよびガス洗浄(両者とも図示せず)を有する。そのふたおよびガス洗浄は、図2、3にそれぞれ示されている。ウェットエッチング容器61は、タブ63およびタンク64から構成される。壁65が、タブ63をタンク64から分離する。エッチング剤52は、壁65の高さまでタブ63に満たされる。エッチング剤52は、タンク64内の壁65の高さよりも低いレベルまで満たされる。

【0028】ポンプ66が、タンク64からタブ63までエッチング剤をポンピングする。ポンプ66は、代表的には、タブ63の底の部分にエッチング剤52を供給する。エッチングされた半導体ウェハからパーティクルのほとんどは、エッチング剤52の表面に浮遊し、タンク64内へあふれ出る。フィルタ67が、タンク64およびポンプ66に結合し、それにより、エッチング剤52内に存在するパーティクルを濾過する。浸透膜脱気器69は、ポンプ66および管63に結合し、それにより、エッチング剤52から反応因子を除去する。浸透膜脱気器69は、不活性ガスを受け取るためにガス導入部分74および不活性ガスおよびエッチング剤52から除かれたガスを排気するためのガス導出部分75を有する。浸透膜脱気器69は、エッチング剤52を受け取るためにポンプ66へ結合する液体導入部分76、および

脱気されたエッチング剤52をタブ63へ戻し、供給するための液体導出部分77を有する。窒素、二酸化炭素、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトンおよびキセノンのようなガスが、エッチング剤52から反応因子を除くために、浸透膜脱気器69のガス導入部分へつながる。ガス導出部分75は、エッチング剤52から取り除かれた不活性ガスおよび反応因子の混合したものを除去するための出口である。真空装置もまた、浸透膜脱気器69のガス部分に結合し、それによって、エッチング剤52内の反応因子を除去する。洗浄は、反応因子を不活性ガスと交換することによって、または真空への拡散を介して結果としてエッチング剤を洗浄するように、エッチング剤52から酸素を除去することによって、ウェットエッチング剤内に反応因子の濃度を減少させる方法である。例えば、タブ63内で洗浄されたエッチング剤と接触するセンサ68は、反応因子(酸素および/またはオゾン)の濃度を検知する。センサ68は、エッチング剤52内の反応因子の濃度が誘電体エッチングプロセスに十分に起因する程低くなったときを決定する。

【0029】半導体上の誘電体をエッチングするためのウェットエッチング容器61の機能は、タンク64からタブ63へのウェットエッチング剤52を含む。タブ63およびタンク64を満たす、または再度満たす際に、洗浄されたエッチング剤52を供給することによって、誘電体エッチング工程のサイクルタイムが減少する。洗浄されたエッチング剤が供給されなければ、反応因子が誘電体のエッチングの適用が許容されるレベルに減少するまで、エッチング剤52は浸透膜脱気器69を介して循環されなければならない。エッチング剤52に存在する反応因子の量はセンサ68によって検知される。

【0030】ウェハ運搬器62は、半導体ウェハ71の少なくとも一部分が洗浄されたエッチング剤内に沈められ、その上に位置づけられる誘電体層をエッチングするように、タブ63内に位置づけられる。エッチング剤は、エッチング剤52内に溶存するパーティクルおよび反応因子をそれぞれ除去するために、ポンプ66によって、フィルタ67および浸透膜脱気器69を介して連続的に循環される。誘電体層がエッチングされ得る速度、即ち、エッチング速度は、洗浄されるエッチング剤の加熱または冷却によって変化し得る。浸透膜脱気器69およびフィルタ67を有するポンプ66の配置は、図6に示される配置に限らず、誘電体エッチングの必要性および使用される要素に依り実質的に変更可能である。浸透膜脱気器69は、既存のウェットエッチング容器システムに簡単に適用される比較的安価な要素である。浸透膜脱気器69は、誘電体エッチング剤からの溶存ガスの除去において、窒素バーリング(nitrogen bubbling)のように、他の従来技術に十分に適用(outperform)できる。浸透膜脱気器69はまた、半導体製造環境内では寿命が長い。なぜなら、その浸透膜の要素は、誘電体エ

ッチング剤内で使用される酸と反応しないからである。ウェットエッティング容器内の浸透膜脱気器69の予期寿命は、数年であり、コスト的に非常に効果的であり、一方で、デバイスの性能およびイールドを向上させる。

【0031】例えば、二酸化シリコンは、通常、犠牲酸化層、または半導体デバイスにおける2つの導電層を電気的分離するための誘電体層として使用される。前述したように、半導体基板上の表面の非平坦性は、二酸化シリコン犠牲層がバッファード酸化膜エッティング液のようなエッティング液を使用してエッティングされるために、引き起こされる。バッファード酸化膜エッティング液内の酸素および／またはオゾンは、半導体基板のすべての露出部分上、即ち、その表面に二酸化シリコンを形成する。それは、実質的にバッファード酸化膜エッティング液によって、続いてエッティングされ、それによって、低い個所を形成してしまう。全体的な結果として、半導体基板上に高い部分および低い部分ができてしまう（表面の非平坦性）。反応因子、即ち、酸素および／またはオゾンをバッファード酸化膜エッティング液から除去することは、二酸化シリコンの形成を減少または抑制する。バッファード酸化膜エッティング液は、シリコンのような半導体材料と反応しない。浸透膜脱気器69を使用したウェットエッティングの実験において、明確な改善がみられた。エッティングされていないウェハおよび非洗浄バッファード酸化膜エッティング液内でエッティングされたウェハからのデータは以前に開示されている。浸透膜脱気器で洗浄されたバッファード酸化膜エッティング液で900秒間エッティングされた犠牲二酸化シリコンは、1.16nmのZmaxおよび0.071nmのRMS高さの変化が測定された。代替的に、窒素バブリングを使用し洗浄されたバッファード酸化膜エッティング液で900秒間エッティングされた犠牲二酸化シリコンは、1.90nmのZmaxおよび0.19nmのRMS高さの変化が測定された。浸透膜脱気器の使用により、薄いゲート酸化膜およびサブミクロンデバイスを形成する際にクリティカルである表面の非平坦性を十分に減少させる。

【0032】これまでに半導体基板上の誘電体層をエッティングするための装置および方法をが提供された。本発明にしたがったウェットエッティング方法は、ウェットエッティングに溶存する反応因子を減少させることにより、半導体基板がエッティングされないようにする。本方法は、簡単であり、単純であり、不活性ガスまたは真空を用いてエッティング剤内の反応性ガスを減少させるために浸透膜脱気器を使用することによって、簡単に、単純に実施できる。

#### 【図面の簡単な説明】

- 【図1】従来のウェットエッティング容器の図。
- 【図2】本発明に従った、ウェットエッティング容器に取り付けられたフタの図。
- 【図3】本発明に従った、エッティング剤表面上に不活性ガスをスプレーするための管を示したウェットエッキン

グ容器の平面図。

【図4】本発明に従った、エッティング剤の脱気のための浸透膜脱気器を有するシステムを示した概略図。

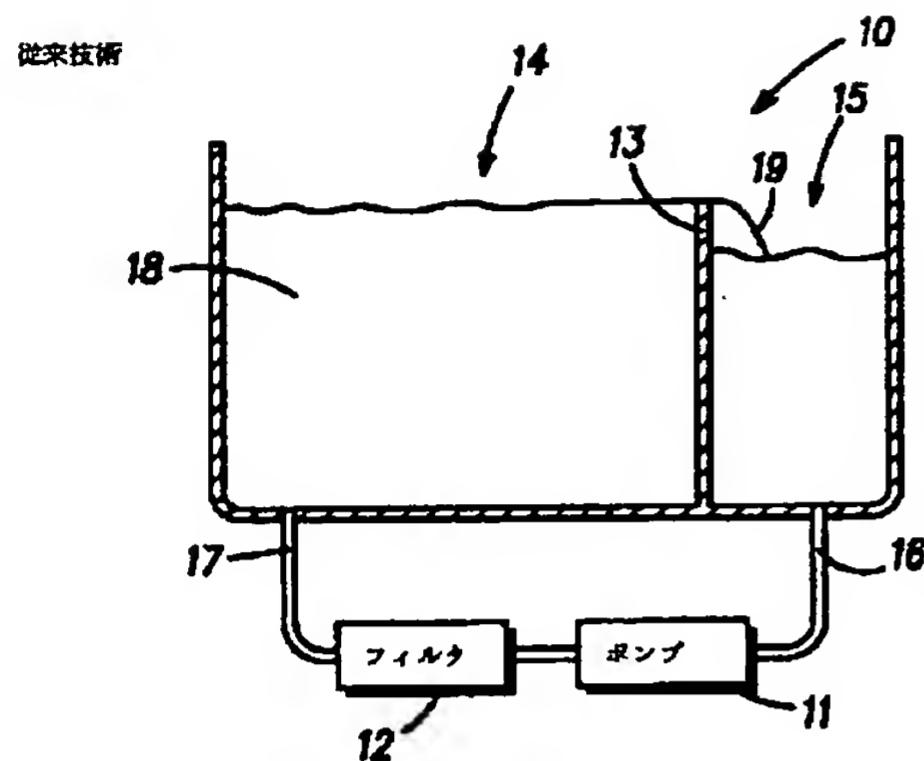
【図5】図4の浸透膜脱気器の動作を示した図。

【図6】本発明に従った、半導体上の誘電体をエッティングするための装置を示した図。

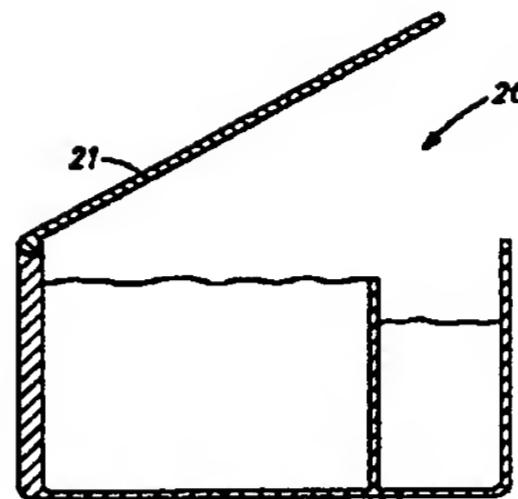
#### 【符号の説明】

10	10 ウェットエッティング容器
11	11 ポンプ
12	12 フィルタ
13	13 壁
14	14 タブ
15	15 タンク
16	16 ドレイン
17	17 導入部分
18	18 エッティング剤
20	20 ウェットエッティング容器
21	21 ふた
22	22 ウェットエッティング容器
23	23 管
24	24 開口
25	25 システム
26	26 バルク貯蔵単位
27	27 ポンプ
28	28 浸透膜脱気器
29	29 ガス導入部分
30	30 ガス導出部分
31	31 液体導入部分
32	32 液体導出部分
33	33 浸透膜
34	34 液体
35	35 ガス
36	36 矢印
37	37 矢印
38	38 装置
39	39 ウェットエッティング容器
40	40 ウェハ運搬器
41	41 タブ
42	42 タンク
43	43 壁
44	44 ポンプ
45	45 フィルタ
46	46 センサ
47	47 浸透膜脱気器
48	48 半導体ウェハ
49	49 ガス導入部分
50	50 ガス導出部分
51	51 液体導入部分
52	52 液体導出部分

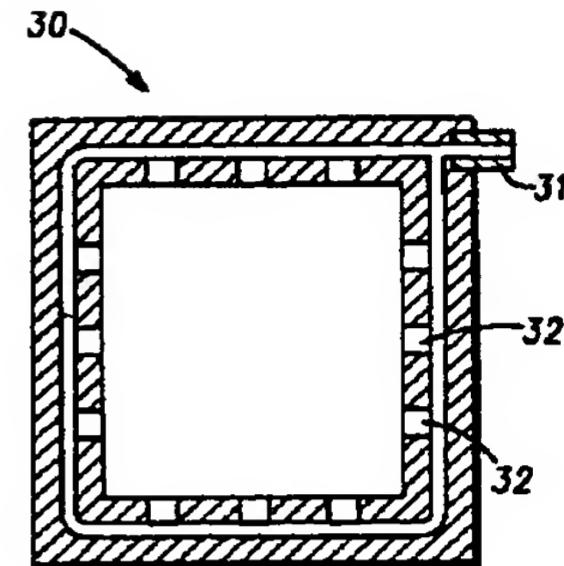
【図1】



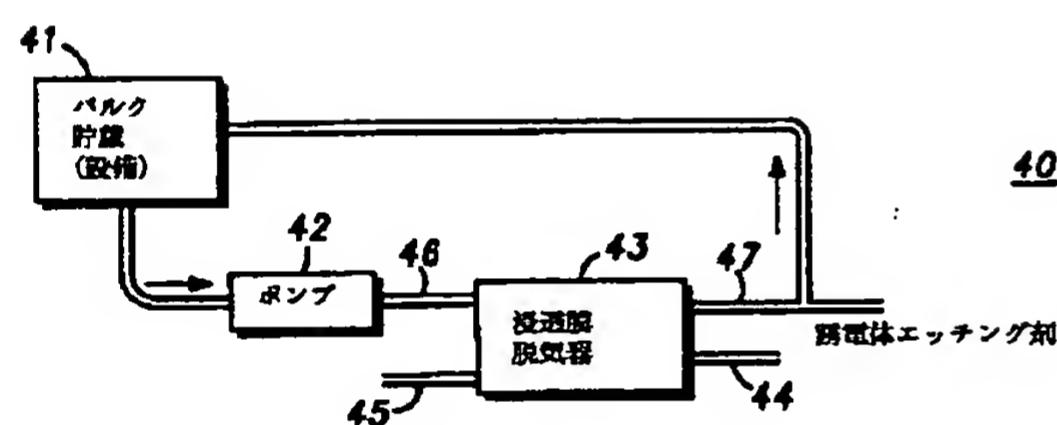
【図2】



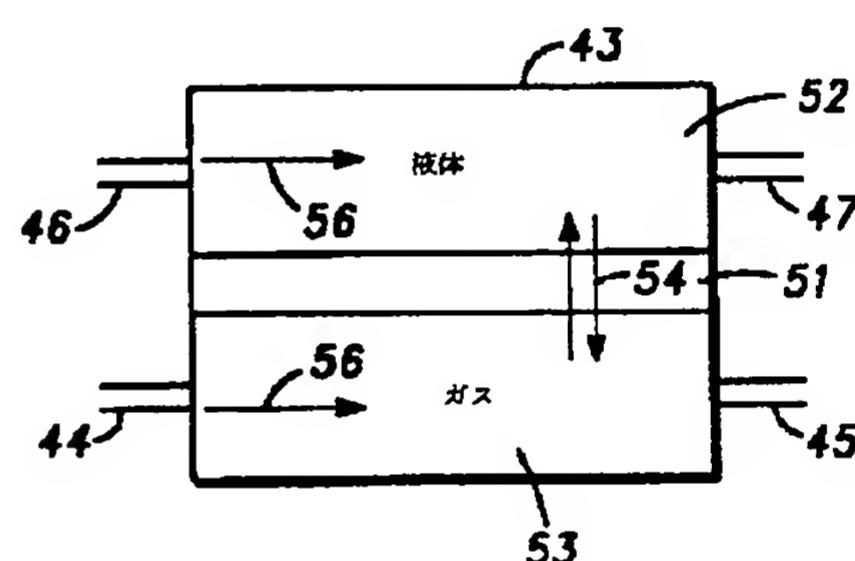
【図3】



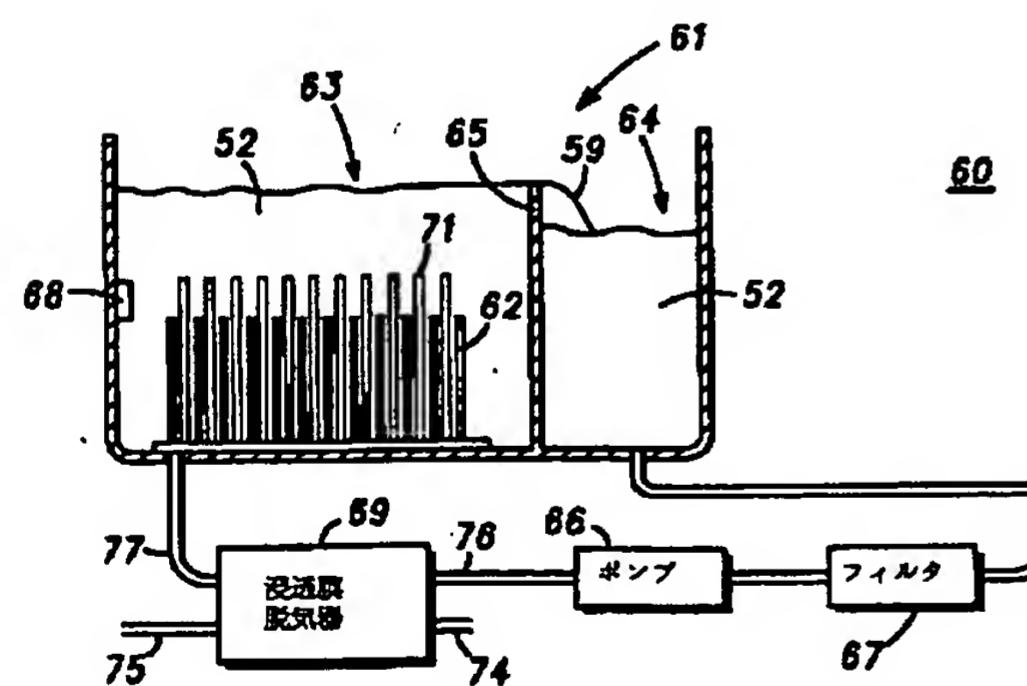
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 ラルフ・エー・ダイアステン  
アメリカ合衆国アリゾナ州フェニックス、  
イースト・デザート・ブルーム・ウェイ  
3510